

Respuesta micromecánica del asfalto mediante AFM

José Pablo Aguiar Moya, jose.aguiar@ucr.ac.cr
Jorge Salazar Delgado, jose.aguiar@ucr.ac.cr

Luis Guillermo Loria Salazar, jose.aguiar@ucr.ac.cr
Universidad de Costa Rica

Las teorías más recientes clasifican el asfalto como una matriz continua, donde asociaciones de moléculas polares (asfaltenos y resinas) se dispersan en un fluido de moléculas de menor peso molecular y polaridad (aromáticos y saturados). Por tanto, para entender mejor el comportamiento del asfalto se analizaron las distintas fracciones del asfalto mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM), utilizando el modo de fuerza pulsada (PFM), el cual permite realizar mediciones nano-mecánicas al material. El análisis está limitado a una fuente de asfalto PG64-22, comúnmente utilizado en Costa Rica. El ligante asfáltico analizado fue verificado como un asfalto multi-fase que exhibe cuatro distintas fases claramente definidas: la para-fase que sirve como medio dispersante a la catana-fase (estructuras tipo "abeja"), la per-fase (área que envuelve a la catana-fase) y la sal-fase (fase dispersa de menor tamaño). Como parte del análisis se realizaron mediciones de topografía, rigidez, adhesión y fuerza máxima en cada una de las distintas fases del material, así como en el asfalto de origen. Se observó que el mayor aporte en rigidez está asociado a los componentes polares, mientras que la adhesividad está asociada principalmente a los componentes no polares. No obstante, los componentes polares también aportan a esta propiedad del asfalto. Las mediciones también fueron realizadas como función del tiempo, para determinar la variabilidad temporal de los componentes e identificar si dichas propiedades varían después de la preparación de las muestras. Finalmente, el análisis se complementó con una caracterización de los componentes mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), para identificar que componentes pueden estar asociados al comportamiento mecánico cuantificado en cada una de las fracciones, y con un análisis de cromatografía poder correlacionar la composición SARA del asfalto, con el comportamiento mecánico del material completo.

Palabras clave: morfología del asfalto, SARA, AFM, modo fuerza pulsada, FTIR

More recent theories classify asphalt as a continuous matrix, where associations of polar molecules (asphaltenes and resins) are dispersed in a fluid of molecules of lower molecular weight and polarity (aromatic and saturated). Therefore, to better understand the behaviour of the asphalt, the different fractions of asphalt were analyzed under atomic force microscopy (AFM), using the pulsed force mode (PFM), which allows for nanomechanical measurements of the material. The analysis is limited to an asphalt source PG64-22, commonly used in Costa Rica. The analyzed asphalt binder was identified as a multi-phase type asphalt binder that exhibits four distinct phases: the para-phase which serves as a dispersing medium to the catana-phase ("bee" structure), the per-phase (area surrounding the catana-phase), as well as the sal-phase (smaller dispersed phase). As part of the analysis, measurements of topography, stiffness, adhesion and maximum strength were carried out at each of the different phases of the material, as well as of the origin asphalt. It was observed that major stiffness is associated with polar components, whereas adhesion is mainly associated with nonpolar components. However, the polar components also contribute to this asphalt characteristic. Measurements were also performed in relation to time, to determine the temporal variability of the components and to check whether these characteristics vary after sample preparation. Finally, the analysis was complemented with a characterization of the components by means of infrared spectroscopy (FTIR) to identify which components are possibly associated with mechanical behaviour, quantified in each of the fractions, and to enable correlation, by means of chromatographic analysis, of the SARA fractions of asphalt, to the mechanical behaviour of the full product.

Keywords: asphalt morphology, SARA, AFM, pulsed force mode, FTIR

Experiencias prácticas en la desintegración de pavimentos de hormigón

1. Introducción

El asfalto es un material de color marrón oscuro a negro sólido o semi-sólido según la temperatura ambiente en el que los constituyentes predominantes son bitúmenes, estos se producen en la naturaleza o se obtienen del procesamiento (Refinación) del petróleo [1].

La estructura del asfalto es generalmente considerada como un sistema coloidal donde componentes de alto peso molecular (asfaltenos) son disueltos en una matriz aceitosa de menor peso molecular (maltenos) [2]. Los maltenos normalmente se subdividen en saturados, aromáticos y resinas con base en la composición y polaridad del material. Para estudiar estas fracciones del asfalto se utiliza el fraccionamiento SARA, una técnica cromatográfica donde se utilizan solventes específicos y como fase estacionaria óxido de aluminio para separar la muestra por peso molecular, en las cuatro familias previamente citadas: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos [3].

En aras de analizar la microestructura del asfalto y sus fracciones se puede utilizar la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés), un equipo instrumental que realiza mediciones de orden nanométrico, y permite generar imágenes mediante el barrido e interacción de una pequeña punta (Tip) sobre la superficie de la muestra, logrando así determinar las características topográficas y de fases del material, [4]. En la Figura 1, se puede apreciar el equipo utilizado. Además de la información topográfica de alta resolución, las propiedades del material tales como la adhesión y la rigidez así como otras propiedades pueden ser investigadas mediante el análisis de fuerzas de la interacción punta-muestra [2].

Como se aprecia en la Figura 2, el funcionamiento del AFM requiere de una interacción entre todas sus partes. Estas son: el foto-detector de 4 cuadrantes, la punta, el cantilever,

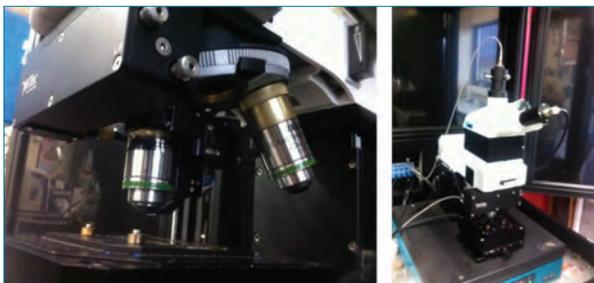


Figura 1 Microscopio de Fuerza Atómica (LanammeUCR, Witec Alpha 300).

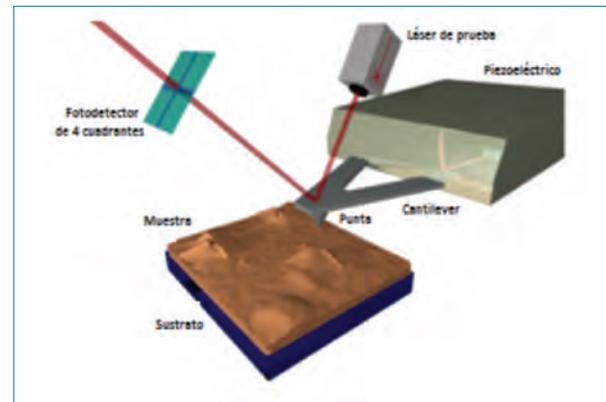


Figura 2. Funcionamiento del AFM. Fuente: Witec, modificado por autores.

el piezoeléctrico y el láser. El funcionamiento consiste en que la punta realice un barrido de la muestra y pueda determinar la topografía y propiedades micro-mecánicas del material en estudio, mediante desviaciones del láser en el fotodetector. Durante la medición el sustrato se encuentra sujeto a una mesa anti-vibratoria y dentro de una cámara diseñada para reducir la interacción del entorno.

El AFM cuenta con distintos modos de medición, entre ellos están: el modo de contacto, el modo de no contacto y el modo de contacto intermitente. En el barrido en modo contacto la punta se une al final del cantiléver con una baja constante de resorte, menor que la constante de resorte efectiva que mantienen los átomos de la muestra y conforme la punta barre la superficie, la fuerza de contacto origina la deflexión del cantiléver de modo que éste se adapta a la superficie topográfica de la muestra, la fuerza entre punta y muestra se mantiene constante. La deflexión de la punta estática se utiliza como una señal de retroalimentación. La fuerza de adhesión es una fuerza fundamental en el modo contacto. Se puede trabajar en modo de fuerza constante o modo de altura constante [5].

En modo de no contacto se excita el cantiléver cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra, a una distancia comprendida entre 10 \AA y 100 \AA . Esta técnica se utiliza cuando no se quiere deteriorar la superficie a medir o para muestras muy adhesivas o pegajosas. El cantiléver vibra a frecuencias de 100 a 400 kHz y amplitudes de 10 \AA a 100 \AA , y conforme se acerca la punta a la superficie se detectan cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud, con una resolución vertical por debajo del \AA [5].

En el modo de contacto intermitente, la punta está en intermitente contacto con la superficie a la vez que la barre, porque uno de los problemas que presenta la técnica AFM es el deterioro que ocasiona en algunas muestras por el arrastre continuo de la punta sobre la superficie de la muestra. En esta aplicación, la variación de la amplitud de oscilación de la punta, debida a la amortiguación sobre la superficie es lo que se utiliza como señal de control [5].

Cada uno de estos modos de medición tiene sus beneficios y limitaciones, es importante elegir el modo más adecuado a la hora de una medición, para el caso de este estudio se utiliza el modo de contacto intermitente por las ventajas señaladas.

2. Caracterización del Asfalto con AFM

Entre las propiedades físicas y micromecánicas más importantes que se logran determinar mediante el uso de Microscopía de Fuerza Atómica están: la penetración máxima y la fuerza relacionada a esta, la adhesividad, el trabajo por adhesión, la rigidez y la respuesta viscoelástica [6]. Según Yu [7], la fuerza de adhesión de los componentes del asfalto es una de las propiedades fundamentales que afectan el rendimiento del asfalto en el pavimento. El AFM es uno de los pocos métodos que son capaces de medir la adherencia de los componentes de asfalto en escalas nano y micro (propiedad micro-mecánica fundamental del material).

Adicionalmente, el AFM permite caracterizar los procesos que contribuyen al envejecimiento: el endurecimiento oxidativo, la pérdida de componentes volátiles y la exudación, que es la migración de componentes aceitosos desde el asfalto hacia el agregado. Estos procesos se presentan en el asfalto de una manera irreversible y se dan a raíz de cambios físico-químicos de sus componentes individuales [8]. En relación a lo anterior se ha determinado el mecanismo de oxidación y la formación de grupos funcionales polares con contenido de oxígeno en las moléculas del asfalto, causando un incremento en sus interacciones. Lo anterior genera un incremento considerable de rigidez que puede llevar al agrietamiento [9].

A pesar de las capacidades de la técnica, la misma aún es de reciente introducción en el área de asfaltos por lo que existe cierto nivel de discusión en cuanto a la morfología del material y sus propiedades micro-mecánicas. Jäger et al. [10],

propone que las propiedades mecánicas de los diferentes componentes deben considerarse para establecer la interacción entre la química y la mecánica de las cuatro fracciones del asfalto. Se resalta que los asfaltenos y resinas se comportan como un material sólido, resultando en un aumento de la rigidez y que por lo tanto, estas moléculas de mayor tamaño parecen aportar la mayor rigidez al asfalto.

Masson et al. [11] usa el modo de detección de fase en AFM para describir cuatro fases fundamentales en el asfalto que se denominaron catana-fase (estructura tipo "abeja"), per-fase (alrededor de la catana-fase), para-fase (regiones disueltas) y sal-fase (zona de más alto contraste). Según Masson et al. [11], la per-fase es la región oscura que rodea a los asfaltenos, esta fase corresponde a las resinas que son los compuestos más polares de los maltenos y de menor dureza que los asfaltenos.

En lo anterior, el autor hace la suposición que la catana-fase corresponde a los asfaltenos. En este aspecto, Aguiar et al. [2] difiere en que los asfaltenos no están asociados directamente a la catana-fase. Por su parte, Lesueur [12] resalta que la per-fase (asociada a los componentes polares de los maltenos) es la responsable de estabilizar químicamente los asfaltenos: se ha establecido que las resinas forman micelas junto con los asfaltenos, estas micelas se dispersan por todo el material, formando una estructura coloidal.

Pauli et al. [13] sugiere también que las hipótesis correspondientes a la proveniencia de las estructuras tipo abeja no eran válidas y brindó una nueva hipótesis: la cera es el componente estructural de la estructura tipo abeja, concluyendo así que la interacción entre las ceras de parafina y los componentes restantes que constituyen el asfalto son los responsables de la microestructura del mismo, incluyendo la estructura tipo abeja.

Por su parte, Jäger et al. [11] y Aguiar et al. [2] concuerdan en que las estructuras tipo "abeja" observadas en la superficie del bitumen se caracterizan por un aumento de la penetración de la punta de AFM en el bitumen e indica que las partes más rígidas de la matriz están interconectadas y que una posible explicación viene dada por la disposición espacial de las micelas.

Wu et al. [14], Zhang et al. [15] y Gamarra [16] reportaron un aumento significativo en la cantidad de estructuras tipo abeja en muestras sometidas a procesos de termooxidación, lo que sugiere también que la formación de estas

Experiencias prácticas en la desintegración de pavimentos de hormigón

estructuras no está directamente relacionada con la presencia de ceras o átomos metálicos en el material. En este sentido, existe un importante debate sobre los mecanismos de formación de las abejas en el asfalto, ya que el asfalto tiene una tendencia a la separación en sus fases bajo ciertas condiciones [17].

Yu et al. [18] propone que la microestructura de los bitúmenes se desarrolla dependiendo de las fuentes de crudo, el método de preparación de la muestra, y la historia térmica. Apunta además que el origen de las estructuras tipo abeja apuntan a la interacción entre las ceras cristalizadas y los componentes químicos que quedan en el asfalto. Yu et al. [18] describe que los efectos de los asfaltenos y trazas de metales sobre la microestructura del bitumen no pueden ser excluidas debido a las asociaciones intermoleculares complejas en el bitumen (de co-precipitación de ceras y/o metaloporfirinas en asfaltenos). La teoría del arrugamiento superficial, la cual explica las estructuras corrugadas observadas en los cristales poliméricos, podría explicar el origen de las estructuras tipo abeja en películas delgadas de asfalto. Adicionalmente se indica que el AFM estudia principalmente microestructuras superficiales de bitumen, y que estas no representan necesariamente la disposición tridimensional de las diferentes fases dentro del asfalto.

3. Comportamiento Micro-Mecánico del Asfalto

Allen et al. [19] evaluó las propiedades de ligantes asfálticos y la influencia del envejecimiento oxidativo en estas propiedades utilizando AFM. Con nano-indentación determinó propiedades micromecánicas tales como rigidez, adherencia y comportamiento elástico-plástico. La forma y el alcance de estos cambios, sin embargo, fueron diferentes para cada uno de los asfaltos. Interpretación de los datos recogidos a partir de los experimentos de AFM en este estudio avanza la comprensión de la composición microestructural de aglutinantes de asfalto y la respuesta de las fases microestructurales del aglutinante de asfalto bajo carga, además de cómo las respuestas mecánicas en las fracciones cambian con el envejecimiento.

Dourado et al. [6] empleó AFM para relacionar las características observadas en la superficie de un asfalto 50/70 aglutinante de acuerdo con su rigidez local y recuperación elástica. Identaciones se realizaron en diferentes puntos de la

superficie y se observó una variación significativa de elasticidad entre los puntos de la llamada estructura de abeja y la matriz. Se observó que la recuperación elástica es muy dependiente de la estructura coloidal de la abeja. El estado final de la superficie del aglutinante cerca de la abeja, para las abejas habituales no es la misma que la inicial lo que indica deformación plástica severa. También, la fase permanente cambió, se observaron puntos brillantes en los no bien estructurados arreglos de abejas, y además un endurecimiento de la superficie fue observado en la región de abeja.

Allen et al. [20] indica que la microscopía de fuerza atómica (AFM) se puede utilizar para determinar los módulos de relajación de distribuciones bimodales y trimodales de microfases de asfalto para evaluar las diferencias entre el comportamiento viscoelástico. Basado en la comparación de las propiedades viscoelásticas de varios compuestos analizados, se evidencia que los valores del módulo de relajación disminuyen a medida que aumenta la escala de análisis y que esto sirve como base para los estudios en curso en las áreas de nanomodificación de asfalto, mapeo químico y modelación del nano-daño utilizando el AFM.

Yu et al. [18] sugiere que los resultados AFM deben compararse con otras mediciones a nanoescala tales como nanoindentación o análisis mecánico dinámico. Así, las relaciones entre las microestructuras y las propiedades mecánicas y químicas del bitumen podrían establecerse, y por ende un modelo relacionado con la estructura de las propiedades mecánicas del ligante asfáltico podría desarrollarse.

Nazzal et al. [21] utiliza varias técnicas de AFM para estudiar los efectos de mezclas tibias (WMA) en la nanoestructura y la microestructura, así como las propiedades adhesivas y cohesivas de un aglutinante de asfalto. Se observaron efectos en la nano-adhesividad de los ligantes asfálticos cuando estos fueron modificados con los aditivos para producción de WMA: cambios en las fuerzas de cohesión a nanoescala dentro de los ligantes asfálticos considerados sobre la humedad, lo que indica que estos podrían afectar negativamente los enlaces cohesivos dentro del ligante asfáltico.

Menapace et al. [22] mediante el uso de AFM realizó un análisis microestructural de asfaltos originales y sus respectivas mezclas con la adición de Advera® y Sasobit®, antes y después del envejecimiento RTFO y PAV. El envejecimiento de asfaltos originales generalmente aumentó el tamaño de las estructuras "abeja" y el efecto del envejecimiento sobre la

morfología de la microestructura de los asfaltos WMA se encontró que era insignificante. Sin embargo, el envejecimiento afectó las propiedades mecánicas sin variaciones en morfología. Sasobit® cambió la microestructura de los asfaltos originales considerablemente, mientras Advera® no fue afectado. Esto podría indicar una menor movilidad de las especies que forman microestructuras en muestras envejecidas. La movilidad reducida de estas especies durante el tratamiento térmico también afecta a la microestructura de las muestras.

4. Objetivos

El siguiente estudio busca relacionar la morfología y propiedades mecánicas del asfalto, según mediciones de topografía, adhesión y rigidez, con la respuesta mecánica del material a nivel nanométrico. Adicionalmente, se realiza un esfuerzo para caracterizar mecánicamente las estructuras tipo "abeja".

Para cuantificar la respuesta del asfalto a esta escala, se busca también determinar el comportamiento de los componentes principales del asfalto: asfaltenos y maltenos (Saturados, Aromáticos y Resinas), según una separación cromatográfica del material.

Mediante la técnica de FTIR evidenciar la probabilidad de centros activos susceptibles a la oxidación en la fracción de asfaltenos y en la de los maltenos comparando sus espectros con el asfalto de origen.

5. Material

El asfalto utilizado en este estudio corresponde a un asfalto PG64-22 (AC-30) obtenido de la Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE). Corresponde al asfalto de uso común en el país. A manera de caracterización, es un asfalto rico en asfaltenos. Según la cromatografía de columna (ASTM 4124) las fracciones SARA del asfalto son: saturados ($7,3 \pm 0,3$ %), aromáticos ($43,5 \pm 0,7$ %), resinas ($33,5 \pm 0,8$ %) y asfaltenos ($16,6 \pm 0,5$ %). El asfalto presenta un Índice de estabilidad coloidal de 0,3.

Para efectos del estudio, el asfalto se evaluó íntegramente, así como en sus componentes asfaltenos y maltenos. Los componentes de los maltenos también fueron evaluados independientemente: saturados, aromáticos y resinas. El análisis en los saturados se eliminó del esquema experimental de-

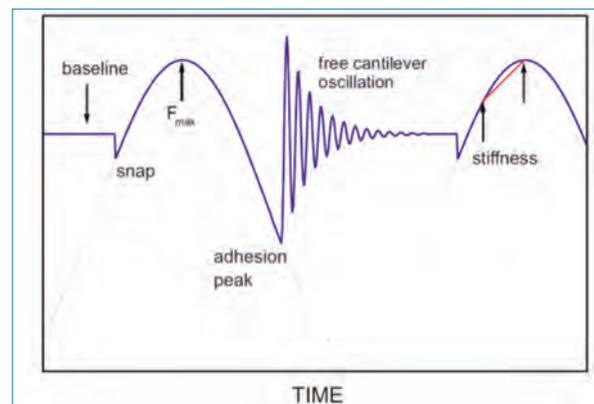


Figura 3. Operación PFM. Fuente: Witec, modificado por autores.

bido a la baja viscosidad del mismo, lo que generó problemas en las mediciones.

6. Mediciones con AFM

El análisis se realizó utilizando un AFM Witec Alpha 300 en modo de fuerza pulsada (PFM). El PFM corresponde a un modo no resonante intermitente de contacto, con el que se evita el daño de la superficie que puede resultar de operar en modo de contacto en muestras suaves y permite la medición de propiedades adicionales a la topografía y fase espacialmente: rigidez local, la adhesión, carga máxima, la viscosidad, la disipación de energía, tiempo de contacto, las fuerzas de largo alcance, etc. El funcionamiento del PFM se muestra en la Figura 3.

El PFM se puede hacer a tasas normales de exploración, porque el sistema funciona a velocidades de hasta varios miles de píxeles por segundo. La electrónica del PFM incluye un sistema de adquisición de datos de alta velocidad, un generador de modulación libremente programable y un módulo de evaluación de datos en tiempo real.

Las muestras analizadas se prepararon colocando una película del material en vidrio porta-objeto y el caso de las muestras cristalinas (asfaltenos y resinas) con la ayuda de un solvente en vidrios porta-objeto para analizar el material. El solvente utilizado corresponde a tricloroetileno (TCE), el cual se evaporó a temperatura ambiente. Lo anterior se indica pues las mediciones de AFM pueden ser susceptibles al método de preparación de la muestra: solvente vs temperatura [11]. La función del solvente es fijar el material cristalino al vidrio-portaobjeto para que no se mueva durante el barrido en modo PFM.

Experiencias prácticas en la desintegración de pavimentos de hormigón

La Figura 4 muestra las mediciones PFM para el asfalto PG64-22. En la figura se muestra la topografía del material, así como la adhesión, la rigidez y la fuerza máxima (indicador del material a la nano-indentación) que experimenta el material bajo las condiciones de ensayo.

En todas las imágenes es posible identificar la morfología del material. El mismo corresponde a un asfalto de 4 fases (multifase): sal-fase, para-fase, per-fase y catana-fase. La catana-fase corresponde a las estructuras tipo "abeja" y la per-fase corresponde a la fase que rodea la catana-fase. La para-fase es la matriz o continuo donde se ubican la catana- y per-fase. La sal-fase son partículas segregadas de menor tamaño en la para-fase.

De la comparación de las imágenes de rigidez y adhesión se puede observar que en general, el mayor aporte a la adhesión lo brindan las estructuras tipo "abeja". No obstante, la adhesividad es aportada por la parte alta de dichas estructuras. Los valles entre pico y pico de la catana-fase aportan poco a la adhesividad. Sin embargo, estas partes poco adhesivas de la catana-fase son la que brindan un aporte significativo a la rigidez del asfalto. Esto refuerza la teoría presentada por Aguiar-Moya et al. [2] donde se propone que la catana-fase está asociada a los aromáticos y no a los asfaltenos (fase cristalina altamente polar). En promedio se tiene que la rigidez del asfalto es de 0,52 N/m ($\sigma = 0,22$ N/m) y la adhesividad es de 18,85 nN ($\sigma = 13,01$ nN).

Para confirmar la observación anterior se procede a realizar mediciones tanto en los asfaltenos como en los maltenos. Los resultados de los asfaltenos se presentan en la Figura 5 y los de los maltenos en la Figura 6. A pesar que se muestra únicamen-

te una imagen para cada uno de los componentes, como mínimo se realizaron 2 mediciones en muestras distintas para cada componente de manera que se asegurara que la muestra mostrada es representativa del componente del asfalto en análisis.

De las figuras se evidencia el comportamiento que se espera de los componentes del asfalto. Para el caso de los asfaltenos, se observa la sol-fase y parte de la para-fase. En los maltenos, es posible observar, adicional a la para-fase, una per-fase muy evidente y estructuras precursoras de la catana-fase. Adicional a la morfología, se cuantificaron los aportes de rigidez y adhesividad de ambos componentes. En el caso de los asfaltenos, el aporte en rigidez es importante ($\mu = 1,06$ N/m, $\sigma = 0,20$ N/m), lo cual es de esperar de estas estructuras cristalinas. Asimismo, el aporte adhesivo de los asfaltenos es uniforme ($\mu = 10,53$ nN, $\sigma = 7,08$ nN).

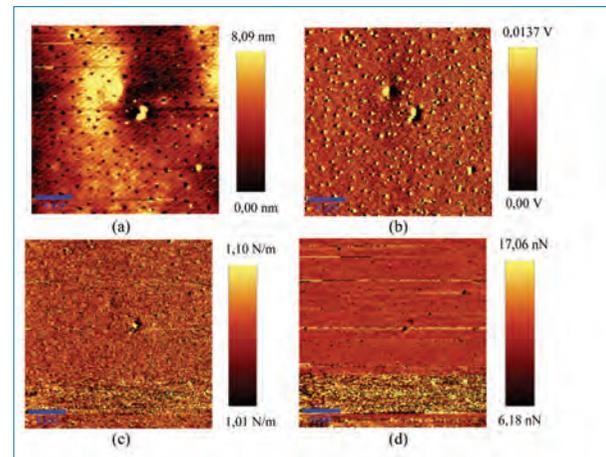


Figura 5 Mediciones PFM de asfaltenos en asfalto PG64-22: a) topografía, b) fuerza máxima, c) rigidez y d) adhesión.

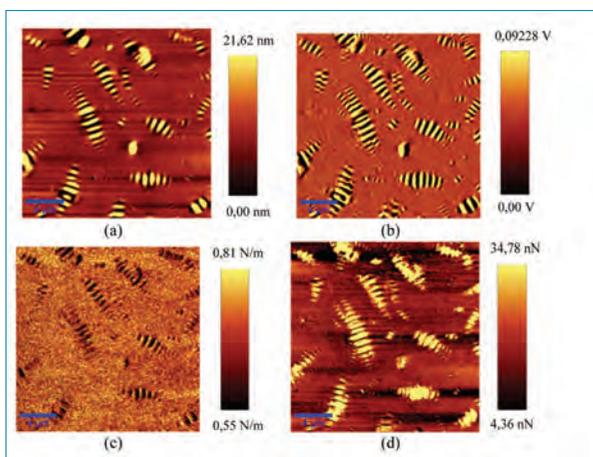


Figura 4 Mediciones PFM del asfalto PG64-22: a) topografía, b) fuerza máxima, c) rigidez y d) adhesión.

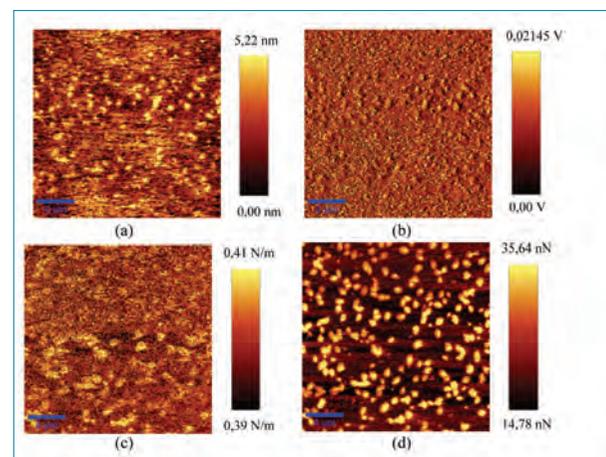


Figura 6 Mediciones PFM de maltenos en asfalto PG64-22: a) topografía, b) fuerza máxima, c) rigidez y d) adhesión.

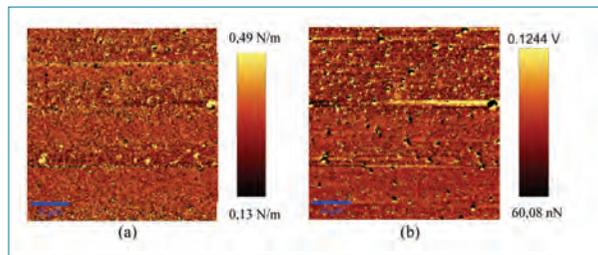


Figura 7 Mediciones PFM de resinas en asfalto PG64-22: a) rigidez y b) adhesión.

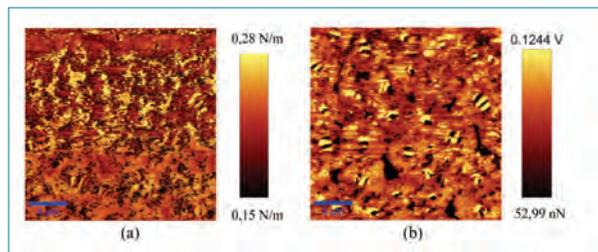


Figura 8 Mediciones PFM de aromáticos en asfalto PG64-22: a) rigidez y b) adhesión.

Para el caso de los maltenos, se observan una mayor variación en cuanto a rigidez y adhesividad, esto se espera por la composición heterogénea de los mismos. La rigidez promedio se cuantificó en 0,40 N/m ($\sigma = 0,19$ N/m), nótese que es del orden del 38% la rigidez de los asfaltenos. Por su parte, el aporte adhesivo de los maltenos es también variable con un promedio de 25,21 nN ($\sigma = 12,50$ nN), lo que corresponde a aproximadamente 2,39 veces la adhesividad que presentan los asfaltenos. Esto confirma que el aporte en adhesividad del asfalto está asociado principalmente a los maltenos.

Se espera que el aporte adhesivo de los maltenos esté asociado principalmente a los componentes polares (ej. Los aromáticos y en menor grado a las resinas). Esto se verifica mediante el análisis PFM del aporte adhesivo de dichos componentes. Los resultados se presentan en las Figuras 7 y 8.

Las figuras permiten comprobar la existencia de estructuras tipo "abeja" en los aromáticos y la sol-fase en las resinas (morfológicamente presentan una composición similar a la de los asfaltenos, reforzando así la afinidad que existe entre estos componentes). En cuanto a adhesividad, las resinas presentan un valor promedio de 62,86 nN ($\sigma = 11,30$ nN) y los aromáticos de 67,80 nN ($\sigma = 8,02$ nN). Por tanto, el mayor aporte a la adhesividad es brindado por los aromáticos y principalmente por los anillos de las estructuras tipo "abeja", según se observó también en el asfalto PG64-22.

7 Análisis FTIR

Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica utilizada para identificar y cuantificar intensidad de las bandas de absorción debido a los movimientos vibracionales de las moléculas de compuestos conocidos y desconocidos. La radiación infrarroja pasa a través de una muestra; parte de la misma es absorbida por la muestra y el restante es transmitido por la misma. El espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular, generando así una huella molecular de la muestra.

La Figura 9 muestra los espectros FTIR del asfalto y los dos componentes estudiados (asfaltenos y maltenos). Las bandas características para las diferentes fracciones se resumen en la Tabla 1. Las diferencias en los componentes están resaltadas con respecto al asfalto PG64-22. Los asfaltenos corresponden a una fracción importante de compuestos aromáticos polares complejos que son altamente insolubles en solventes parafínicos como n-heptano y que son sólidos a temperatura ambiente. Por los tipos de interacción que presentan. Por su parte los maltenos son los compuestos del ligante asfáltico que son solubles en n-heptano y están conformados por las restantes fracciones del asfalto ya antes mencionadas. Son grupos de compuestos desde muy polares hasta no polares de color marrón o marrón claro, semisólidos a temperatura ambiente, con la misma naturaleza química que los asfaltenos. Están compuestos en su gran mayoría de átomos de carbono e hidrogeno y en menos concentración, nitrógeno, azufre y oxígeno. Tradicionalmente, se considera que las resinas son materiales muy adhesivos y actúan como dispersante o agente peptizante de los asfaltenos. Los

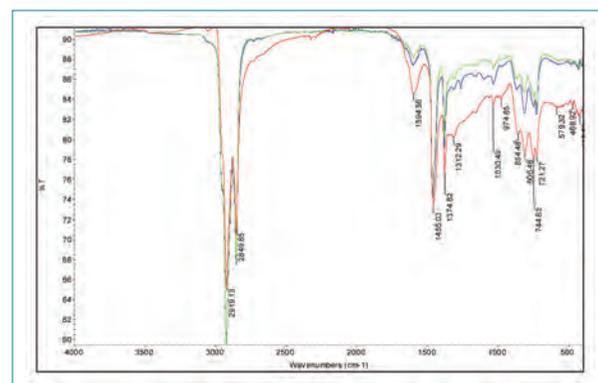


Figura 9 Análisis FTIR del asfalto y sus componentes (Azul=asfalto PG64-22, Rojo=asfaltenos, Verde=maltenos).

Experiencias prácticas en la desintegración de pavimentos de hormigón

Tabla 1 Análisis FTIR de asfalto y componentes.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asfalto PG64-22	Asfaltenos	Maltenos
2851- 2920	Bandas de alta intensidad de grupos CH ₂ y CH ₃ (Hidrocarburos saturados)	Bandas de alta intensidad de grupos CH ₂ y CH ₃ (Hidrocarburos saturados)	Bandas de alta intensidad de grupos CH ₂ y CH ₃ (Hidrocarburos saturados)
1600	Bandas de baja intensidad de C=C (Ar) (Hidrocarburos aromáticos)	Bandas de mediana intensidad de C=C (Ar) (Hidrocarburos aromáticos) Intensificados	Bandas de baja intensidad de C=C (Ar) (Hidrocarburos aromáticos)
1500	Bandas de mediana intensidad de C=C (Ar) (Hidrocarburos aromáticos)	Bandas de mediana intensidad de C=C (Ar) (Hidrocarburos aromáticos)	Bandas de mediana intensidad de C=C (Ar) (Hidrocarburos aromáticos) Menor intensidad – posiblemente combinado con banda 1460 cm⁻¹
1450	Banda de mediana intensidad de grupos CH ₂ y CH ₃ (Hidrocarburos saturados)	Banda de mediana intensidad de grupos CH ₂ y CH ₃ (Hidrocarburos saturados)	Banda de mediana intensidad de grupos CH ₂ y CH ₃ (Hidrocarburos saturados)
1340	Banda de mediana intensidad de C-N (Aminas aromáticas)	Banda de mediana intensidad de C-N (Aminas aromáticas)	Banda de mediana intensidad de C-N (Aminas aromáticas)
1170	Banda de baja intensidad de R-O-Ar (Alkil aril éteres)	Banda de baja intensidad de R-O-Ar (Alkil aril éteres)	Banda de baja intensidad de R-O-Ar (Alkil aril éteres)
1050	Banda de intensidad baja relacionada con los grupos sulfoxidos	Banda de intensidad baja relacionada con los grupos sulfoxidos	Banda de intensidad baja relacionada con los grupos sulfoxidos
1030	Banda de baja intensidad de R-O-Ar (Alkil aril éteres)	Banda de baja intensidad de R-O-Ar (Alkil aril éteres)	Banda de baja intensidad de R-O-Ar (Alkil aril éteres)
750	Banda de baja intensidad de C-H - meta (Compuestos aromáticos)	Banda de baja intensidad de C-H - meta (Compuestos aromáticos) Menor intensidad	Banda de baja intensidad de C-H - meta (Compuestos aromáticos) Mayor intensidad
720	Banda de baja intensidad de C-H - para (Compuestos aromáticos)	Banda de baja intensidad de C-H - para (Compuestos aromáticos) Menor intensidad	Banda de baja intensidad de C-H - para (Compuestos aromáticos) Mayor intensidad

compuestos aromáticos representan un contenido muy alto en los ligantes asfálticos, cerca del 40 % al 60 % y debido a su polaridad y bajo peso molecular se cree que ayuda también a dispersar junto con las resinas a los asfaltenos. Dentro de su estructura química existen muchas cadenas lineales que permiten asociarse muy bien con los compuestos saturados. Estos a su vez están conformados de cadenas lineales (hidrocarburos), no polares de muy bajo peso molecular.

Mediante los espectros FTIR se evidencia la presencia de la banda cercana a los 1600 cm⁻¹, relacionada con los C=C de los compuestos aromáticos, es muy intensa en el espectro de los asfaltenos y muy baja en los maltenos. Es importante comprender que los grupos aromáticos en conjunto con otros grupos funcionales generan diferencias importantes de polaridad, propio de la naturaleza química de las muestras

en estudio. Se evidencia un pico de muy baja intensidad cercano a los 1700 cm⁻¹ relacionado con los grupos carbonilos y se encuentra únicamente en la fracción de los asfaltenos. Por otra parte el pico cercano a los 1050 cm⁻¹ relacionado con el grupo sulfoxido presente en los tres espectros es más intenso en la fase de los maltenos que en la de los asfaltenos. Los picos de carbonilos y sulfoxidos están asociados directamente con los procesos de oxidación normal de los ligantes asfálticos.

8. Conclusiones

Las mediciones de topografía, rigidez y adhesión medidas mediante la técnica PFM del AFM permitieron determinar que componentes del asfalto aportan principalmente a la

rigidez y a la adhesividad del material. Con base en las observaciones realizadas, se puede concluir que el principal aporte a la rigidez lo brinda la para-fase, lo cual es congruente con la observación que los asfaltenos se encuentran distribuidos en ella. Por su parte, los anillos de mayor elevación de las estructuras tipo abeja aportan muy poca rigidez, pero brindan la mayor contribución de adhesividad del material. Esto es congruente con la teoría que la adhesividad es brindada por los componentes más viscosos del asfalto (maltenos). Adicionalmente, se reafirma que los asfaltenos probablemente no están asociados al origen de las estructuras tipo "abeja".

Lo anterior se verificó realizando mediciones micro-mecánicas en los componentes individuales del asfalto. Se corroboró que los asfaltenos aportan considerablemente mayor rigidez al asfalto que los componentes polares en los maltenos. Sin embargo, se evidenció que, bajo rangos de operación típicos, las estructuras cristalinas de los asfaltenos aportan muy poca adhesividad al asfalto; caso contrario es el de los maltenos. Por su parte, los maltenos también evidencian variabilidad en cuanto a rigidez y adhesividad. Se observó que los componentes más adhesivos son los aromáticos, seguidos por las resinas. En términos de rigidez, los componentes de mayor polaridad en los maltenos (resinas) son los que aportaron mayor rigidez después de los asfaltenos.

Las bandas de los espectros FTIR localizadas a 1050 cm^{-1} asociadas también a los grupos sulfoxidos en los ligantes asfálticos está presente tanto en los asfaltenos como en los maltenos, pero en este último en mayor intensidad debido a su alta concentración en la matriz asfáltica. Estos están asociados a oxidación y por lo tanto a los grupos funcionales responsables de la rigidización por envejecimiento lo que implica que no solo los asfaltenos aportan información de rigidez en la matriz asfáltica. Se encuentra información similar en los resultados obtenidos por PFM de las fracción de los maltenos. Algo similar ocurre con la banda asociada cerca de 1700 cm^{-1} de carbonilos en los asfaltenos: está asociada con oxidación y a su alta polaridad y por tanto a su rigidez.

9. Referencias

- [1] ASTM D8-13b. "Standard Terminology Relating to Materials for Roads and Pavements". ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [2] Aguiar, J.P., Salazar, J., Bonilla, V., Rodríguez, E., Leiva, F., Loria, L. "Morphological analysis of asphalt phases using AFM". *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 16, pp. 138-152. 2015.
- [3] Corbett, L. W. "Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation Using Solvent Deasphalting, Elution-Adsorption Chromatography and Densitometric Characterization". *Analytical Chemistry*, Vol. 41, pp. 576-579. 1969.
- [4] Loeber, L., Sutton, O., Morel, J., Valleton, J.M., Muller, G. "New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy". *Journal of Microscopy*, Vol. 182, pp. 32-39. 1996.
- [5] Haugstad, G. "Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications". John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ. 2012.
- [6] Dourado, E.R., Simao, R.A., Leite, L.F.M. "Mechanical properties of asphalt binders evaluated by atomic force microscopy". *Journal of Microscopy*, Vol. 245, pp. 119-128. 2012.
- [7] Yu, X., Burnham, N.A., Mallick, R.B., Tao, M. (2013). A systematic AFM-based method to measure adhesion differences between micron-sized domains in asphalt binders. *Fuel*, Vol. 113, pp. 443-447.
- [8] Loeber, L., Muller, G., Morel, J., Sutton, O. "Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach". *Fuel*, Vol. 77, pp. 1443-1450. 1998.
- [9] Petersen, J.C. "A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation: Chemical, Physicochemical, Physical Property, and Durability Relationships". *Transportation Research Circular E-C140*. Washington, DC. 2009
- [10] Jäger, A., Lackner, R., Eisenmenger-Sittner, C., Blab, R. "Identification of Microstructural Components of Bitumen by Means of Atomic Force Microscopy (AFM)". *Proc. Appl. Math. Mech.*, Vol. 4, pp. 400-401. 2004.
- [11] Masson, J., Leblond, V., Margeson, J. "Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy". *Journal of Microscopy*, Vol. 221, pp. 17-29. 2006.
- [12] Lesueur, Didier. "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification". *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 145, pp. 42-82. 2009
- [13] Pauli, A.T., Grimes, R.W., Beemer, A.G., Turner, T.F., Branthaver, J. F. "Morphology of Asphalts, and asphalt

Experiencias prácticas en la desintegración de pavimentos de hormigón

- fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy". *International Journal of Pavement Engineering*, Vol. 12, pp. 291-309. 2011.
- [14] Wu, S., Pang, L., Mo, L., Chen, Y., Zhu, G. "Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen". *Construction and Building Materials*, pp. 1005-1010. 2009.
- [15] Zhang, H. L., Yu, J.Y., Feng, Z.G., Xue, L.H., Wu, S.P. "Effect of aging on the morphology of bitumen by atomic force microscopy". *Journal of Microscopy*, Vol. 246, pp. 11-19. 2012
- [16] Gamarra, A. "Envejecimiento Termo-Oxidativo de Asfaltos". Tesis de Maestría. Universidad EAFIT. Colombia, 2014.
- [17] Munera, J.C. "Modificación polimérica de asfaltos". Tesis de Maestría. Universidad EAFIT. Colombia, 2012.
- [18] Yu, X., Burnham, N., Tao, M. "Surface microstructure of bitumen characterized by atomic force microscopy". *Advances in Colloid and Interface Science*, pp. 17-33. 2015
- [19] Allen, R., Little, D., Bhasin, A. "Structural Characterization of Micromechanical Properties in Asphalt Using Atomic Force Microscopy". *J. Mater. Civ. Eng.*, Vol. 24, pp. 1317-1327. 2012.
- [20] Allen, R., Little, D., Bhasin, A., Lytton, R. "Identification of the Composite Relaxation Modulus of Asphalt Binder Using AFM Nanoindentation". *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 25, pp. 530-539. 2013.
- [21] Nazzal, M., Abu-Qtaish, L., Kaya, S., Powers, D. Using Atomic Force Microscopy to Evaluate the Nanostructure and Nanomechanics of Warm Mix Asphalt. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2015.
- [22] Menapace, I., Masad, E., Bhasin, A., Little, D. "Microstructural properties of warm mix asphalt before and after laboratory-simulated long-term ageing". *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 16, pp. 2-20. 2015.

#59

AFIRMACIONES ASFÁLTICAS

“Un menor empleo de mezclas asfálticas en conservación de firmes se refleja en mayor deterioro de aspectos claves en seguridad vial como son las características superficiales” (José Antonio Soto, Tribuna ‘...5 años después’, número 23)

#CONFORT_Y_SEGURIDAD